

# (9) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

# ① Offenlegungsschrift① DE 101 28 915 A 1

(2) Aktenzeichen: 101 28 915.4
 (2) Anmeldetag: 15. 6. 2001
 (3) Offenlegungstag: 19. 12. 2002

(5) Int. Cl.<sup>7</sup>: H 01 J 61/12

H 01 J 61/28 H 01 J 61/70 H 01 J 65/04

## (7) Anmelder:

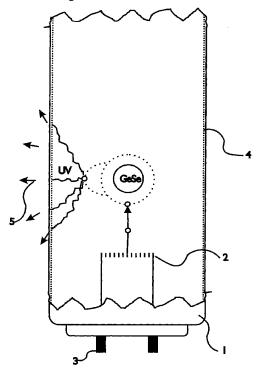
Philips Corporate Intellectual Property GmbH, 20099 Hamburg, DE

## (72) Erfinder:

Scholl, Robert, Dr., 52159 Roetgen, DE; Hilbig, Rainer, Dr., 52076 Aachen, DE; Körber, Achim, Kerkrade, NL; Baier, Johannes, Dr., 52146 Würselen, DE

### Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- (54) Niederdruckgasentladungslampe mit quecksilberfreier Gasfüllung
- Niederdruckgasentladungslampe, ausgerüstet mit einem Gasentladungsgefäß, das eine Gasfüllung mit einem Chalkogenid der Elemente der 4. Hauptgruppe des Periodischen Systems der Elemente und einem Puffergas enthält, mit inneren oder äußeren Elektroden und mit Mitteln zur Erzeugung und Aufrechterhaltung einer Niederdruckgasentladung.



# DE 101 28 915 A 1

#### Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Niederdruckgasentladungslampe, die mit einem Gasentladungsgefäß, das eine Gasfüllung enthält, mit Elektroden und mit Mitteln zur Erzeugung und Aufrechterhaltung einer Niederdruckgasentladung ausgerüstet ist.

[0002] Die Lichterzeugung in Niederdruckgasentladungslampen beruht darauf, dass Ladungsträger, insbesondere Elektronen, aber auch Ionen, durch ein elektrisches Feld zwischen den Elektroden der Lampe so stark beschleunigt werden, dass sie in der Gasfüllung der Lampe durch Zusammenstöße mit den Gasatomen oder Molekülen der Gasfüllung diese anregen oder ionisieren. Bei der Rückkehr der Atome oder Moleküle der Gasfüllung in ihren Grundzustand wird ein mehr oder weniger großer Teil der Anregungsenergie in Strahlung umgewandelt.

[0003] Konventionelle Niederdruckgasentladungslampen enthalten Quecksilber in der Gasfüllung und weisen außerdem einen Leuchtstoffüberzug innen auf dem Gasentladungsgefäß auf. Es ist ein Nachteil der Quecksilber-Niederdruckgasentladungslampen, dass Quecksilberdampf primär Strahlung im hochenergetischen, aber unsichtbaren UV-C-Bereich des elektromagnetischen Spektrums abgibt, die erst durch die Leuchtstoffe in die sichtbare, wesentlich niederenergetischere Strahlung umgewandelt werden muss. Die Energiedifferenz wird dabei in unerwünschte Wärmestrahlung umge-

[0004] Das Quecksilber in der Gasfüllung wird außerdem auch verstärkt als umweltschädliche und giftige Substanz angesehen, die in modernen Massenprodukten aufgrund der Umweltgefährdung bei Anwendung, Produktion und Entsorgung möglichst vermieden werden sollte.

0 [0005] Es ist bereits bekannt, das Spektrum von Niederdruckgasentladungslampen zu beeinflussen, indem man das Quecksilbers in der Gasfüllung durch andere Stoffe ersetzt.

[0006] Beispielsweise ist aus GB 2 014 358 A eine Niederdruckgasentladungslampe bekannt, die ein Entladungsgefäß, Elektroden und eine Füllung umfasst, die wenigstens ein Kupferhalogenid als UV-Emitter enthält. Diese kupferhalogenidhaltige Niederdruckgasentladungslampe emittiert im sichtbaren Bereich sowie im UV-Bereich bei 324,75 und 327,4 nm.

[0007] Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Niederdruckgasentladungslampe zu schaffen, deren Strahlung möglichst nahe am sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums liegt.

[0008] Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst durch eine Niederdruckgasentladungslampe, die mit einem Gasentladungsgefäß, das eine Gasfüllung mit einem Chalkogenid der Elemente der 4. Hauptgruppe des Periodischen Systems der Elemente und mit einem Puffergas enthält, mit inneren oder äußeren Elektroden und mit Mitteln zur Erzeugung und Aufrechterhaltung einer Niederdruckgasentladung ausgerüstet ist.

[0009] In der erfindungsgemäßen Lampe findet eine molekulare Gasentladung bei Niederdruck statt, die Strahlung im sichtbaren und nahen UVA-Bereich des elektromagnetischen Spektrum abgibt. Da es sich um die Strahlung einer molekularen Entladung handelt, ist die genaue Lage des Kontinuums durch die Art des Chalkogenids, etwaigen weiteren Additiven sowie Lampeninnendruck und Betriebstemperatur steuerbar.

[0010] Kombiniert mit Leuchtstoffen hat die erfindungsgemäße Lampe eine visuelle Effzienz, die beträchtlich höher ist als die von konventionellen Niederdruckquecksilberentladungslampen. Die visuelle Effzienz, ausgedrückt in Lumen/Watt ist das Verhältnis zwischen der Helligkeit der Strahlung in einem bestimmten sichtbaren Wellenlängenbereich und der Erzeugungsenergie für die Strahlung. Die hohe visuelle Effizienz der erfindungsgemäßen Lampe bedeutet, dass eine bestimmte Lichtmenge durch weniger Leistungsaufnahme realisiert wird.

[0011] Die Chalkogenide der Elemente der 4. Hauptgruppe des PSE, z. B. Silicium, Germanium, Zinn und Blei haben eine hohe Dissoziationsenergie. Deshalb wird nur ein geringer Anteil der Moleküle in der Gasphase während der Gasentladung durch Elektronenstoßionisation gespalten und es treten nur wenige Chalkogenid-Ionen während der Gasentladung auf. Das wirkt sich ebenfalls günstig auf die visuelle Effizienz der Lampe aus.

5 [0012] Außerdem wird die Verwendung von Quecksilber vermieden.

[0013] Eine vorteilhafte Verwendung findet die erfindungsgemäße Lampe als UV-A-Lampe für Sonnenbänke, Desinfektionsleuchten und Lackhärtungsbeleuchtungen. Für allgemeine Beleuchtungszwecke wird die Lampe mit entsprechenden Leuchtstoffen kombiniert. Weil die Verluste durch Stokesche Verschiebung gering sind, erhält man sichtbares Licht mit einer hohen Lichtausbeute von mehr als 100 Lumen/Watt.

[0014] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann es bevorzugt sein, dass das Chalkogenid ausgewählt ist aus der Gruppe der Sulfide, Selenide und Telluride.

[0015] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann es bevorzugt sein, dass das Element der 4. Hauptgruppe des Periodischen Systems der Elemente ausgewählt ist aus Silicium, Germanium, Zinn und Blei.

[0016] Es ist besonders bevorzugt, dass das Chalkogenid ausgewählt ist aus der Gruppe SiS, GeS, GeSe, GeTe, SnS, SnSe und SnTe.

[0017] Besonders vorteilhafte Wirkungen gegenüber dem Stand der Technik werden erhalten, wenn die Gasfüllung Germaniumselenid GeSe enthält. Man erhält eine Gasentladung mit einem breiten kontinuierlichen Spektrum.

[0018] Es kann auch bevorzugt sein, dass die Gasfüllung Germaniumsulfid enthält. Eine Gasfüllung, die Germaniumsulfid enthält, zeichnet sich durch einen hohen Dampfdruck aus.

[0019] Eine weiter verbesserte Effizienz wird erreicht, wenn die Gasfüllung ein Gemisch aus zwei oder mehreren Chalkogeniden des Siliciums, Germaniums, Zinns und Bleis enthält.

[0020] Es ist bevorzugt, dass in dem Chalkogenid das molare Verhältnis n zwischen dem Chalkogen und Element der 4. Hauptgruppe des PSE  $0.8 \le n \le 1.2$  ist.

[0021] Die Gasfüllung kann als Puffergas ein Edelgas, ausgewählt aus der Gruppe Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon umfassen.

[0022] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann es bevorzugt sein, dass das Gasentladungsgefäß einen Leuchtstoffüberzug auf der äußeren Oberfläche aufweist. Die UVA-Strahlung, die von der erfindungsgemäßen Niederdruckgasentladungslampe abgestrahlt wird, wird von den gängigen Glassorten nicht absorbiert, sondern passiert die Wände des

# DE 101 28 915 A 1

Entladungsgefäßes nahezu verlustfrei. Der Leuchtstoffüberzug kann deshalb auf der Außenseite des Gasentladungsgefäßes angebracht werden. Dadurch wird das Herstellungsverfahren vereinfacht.

[0023] Es kann auch bevorzugt sein, dass das Gasentladungsgefäß einen Leuchtstoffüberzug auf der inneren Oberfläche aufweist.

[0024] Nachfolgend wird die Erfindung anhand von einer Figur und einem Ausführungsbeispiel weiter erläutert,

[0025] Fig. 1 zeigt schematisch die Lichterzeugung in einer Niederdruckgasentladungslampe mit einer Gasfüllung, die Germaniumselenid enthält.

5

10

20

25

[0026] In der in Fig. 1 gezeigten Ausführungsform besteht die erfindungsgemäße Niederdruckgasentladungslampe aus einem rohrförmigen Lampenkolben 1, der einen Entladungsraum umgibt. An beiden Enden des Rohrs sind innen Elektroden 2 eingeschmolzen, über die Gasentladung gezündet werden kann. Die Niederdruckgasentladungslampe umfasst weiterhin in an sich bekannter Weise ein elektrisches Vorschaltgerät, das die Zündung und den Betrieb der Gasentladungslampe regelt.

[0027] Das Gasentladungsgefäß kann auch als ein mehrfach gefaltetes oder gewendeltes Rohr ausgeführt und von einem Außenkolben umgeben sein.

[0028] Die Wand des Gasentladungsgefäßes besteht bevorzugt aus einer Glassorte, Quarz, Aluminiumoxid oder Yttrium-Aluminium-Granat.

[0029] Die Gasfüllung besteht im einfachsten Fall aus einem Chalkogenid des Siliciums, Germaniums, Zinns und Bleis in einer Menge von  $2 \times 10^{-11}$  Mol/cm<sup>3</sup> bis  $2 \times 10^{-9}$  Mol/cm<sup>3</sup> und einem Edelgas. Das Edelgas dient als Puffergas und erleichtert die Zündung der Gasentladung. Bevorzugtes Puffergas ist Argon. Argon kann ganz oder teilweise durch ein anderes Edelgas, wie Helium, Neon, Krypton oder Xenon ersetzt werden.

[0030] Chalkogenide sind chemische Verbindungen, die ein Chalkogen, d. h. ein Element der 6. Hauptgruppe des Periodischen Systems der Elemente enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden bevorzugt die Chalkogenide, die die Chalkogene Schwefel (S), Selen (Se) und Tellur (Te) enthalten, verwendet.

[0031] Als Elemente der vierten Hauptgruppe des Periodischen Systems der Elemente kommen für die Erfindung die Elemente Silicium (Si), Germanium (Ge), Zinn (Sn) und Blei (Pb) in Betracht.

[0032] Für die Erfindung ist es bevorzugt, Chalkogenide der Elemente der 4. Hauptgruppe des PSE zu verwenden, in denen das molare Verhältnis n zwischen dem Chalkogen und dem Element der 4. Hauptgruppe des PSE bei  $0.8 \le n \le 1.2$  liegt.

[0033] In Tab. 1 sind die spektroskopischen Eigenschaften einiger Chalkogenide der Elemente der vierten Hauptgruppe des PSE zusammengefasst. T\* [K] ist die Wandtemperatur der Lampe, bei der der Partialdampfdruck des Chalkogenids 10 µbar erreicht. In der Spalte "Trans." ist die Art der strahlenden Übergänge (transitions) im Chalkogenidmolekül angegeben. "X" bezeichnet den elektronischen Grundzustand des Moleküls, "A", "B", "D" und "E" einen elektronisch angeregten Zustand des Moleküls, D [eV] ist die Dissoziationsenergie des betreffenden Chalkogenids und  $\lambda^*$  eine charakteristische Wellenlänge der molekularen Emission.

[0034] Eine Möglichkeit zur Effizienzsteigerung besteht darin, zwei oder mehr Chalkogenide des Siliciums, Germaniums, Zinns und Bleis in der Gasatmosphäre zu kombinieren.

[0035] Die Effizienz kann weiterhin verbessert werden, wenn der Betriebsinnendruck der Lampe optimiert wird. Der Kaltfülldruck des Puffergases ist optimal, wenn das Produkt aus dem Kaltfülldruck des Edelgases p mit dem kleinsten Durchmesser des Gasentladungsgefäßes d die Bedingung 0,2 mbar cm mbar cm erfüllt.

[0036] Als weitere vorteilhafte Maßnahme zur Steigerung der Lumeneffizienz der Niederdruckgasentladungslampe hat sich die Kontrolle der Betriebstemperatur der Lampe durch geeignete konstruktive Maßnahmen erwiesen, so dass während des Betriebes bei einer Außentemperatur von 25°C eine Innentemperatur entsprechend T\* ±50 [K] gemäß Tab. 1 erreicht wird. Die Innentemperatur T\* bezieht sich auf die kälteste Stelle des Gasentladungsgefäßes.

[0037] Um die Innentemperatur zu erhöhen, kann das Gasentladungsgefäß auch mit einem Außenkolben, der mit einer IR-Strahlung reflektierende Schicht beschichtet ist, umgeben werden. Bevorzugt ist eine Infrarotstrahlung reflektierende Beschichtung aus indiumdotiertem Zinnoxid.

[0038] Ein geeigneter Werkstoff für die Elektroden in der erfindungsgemäßen Niederdruckgasentladungslampe besteht beispielsweise aus Nickel oder einer Nickellegierung oder aus einem hochschmelzenden Metall, insbesondere Wolfram und Wolframlegierungen, insbesondere Wolframlegierungen mit Rhenium. Auch Verbundwerkstoffe aus Wolfram mit Thoriumoxid oder Indiumoxid sind geeignet. Die Elektroden können noch mit einem Material mit niedriger Austrittsarbeit beschichtet werden.

[0039] In der Ausführungsform gemäß Fig. 1 ist das Gasentladungsgefäß der Lampe an seiner Außenfläche mit einer Leuchtstoffschicht 4 beschichtet. Die ausgesendete UV-Strahlung der Gasentladung regt die Leuchtstoffe in der Leuchtstoffschicht zur Emission von Licht im sichtbaren Bereich 5 an.

[0040] Die chemische Zusammensetzung der Leuchtstoffschicht bestimmt das Spektrum des Lichts bzw. dessen Farbton. Die als Leuchtstoffe in Frage kommenden Materialien müssen die erzeugte Strahlung absorbieren und in einem geeigneten Wellenlängenbereich z. B. für die drei Grundfarben Rot, Blau und Grün emittieren und eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute erreichen.

[0041] Geeignete Leuchtstoffe und Leuchtstoffkombinationen müssen nicht auf die Innenseite des Gasentladungsgefäßes aufgebracht werden, sondern können auch auf die Außenseite aufgetragen werden, da die erzeugte Strahlung im UVA-Bereich von den gängigen Glassorten nicht absorbiert wird.

[0042] Nach einer anderen Ausführungsform ist die Lampe eine kapazitiv mit einem Hochfrequenzfeld mit einer Frequenz von beispielsweise 2,65 MHz, 13,56 MHz oder 2,4 GHz angeregte Lampe, bei der die Elektroden außen an dem Gasentladungsgefäß angebracht sind.

[0043] Nach einer weiteren Ausführungsform ist die Lampe eine induktiv mit einem Hochfrequenzfeld mit einer Frequenz von beispielsweise 2,65 MHz, 13,56 MHz oder 2,4 GHz angeregte Lampe.

[0044] Wenn die Lampe gezündet wird, regen die von den Elektroden emittierten Elektronen die Atome und Moleküle der Gasfüllung zur Ausstrahlung von UV-Strahlung aus der charakteristischen Strahlung und einem Molekülkontinuum

3

an.

55

60

65

[0045] Die Entladung erwärmt die Gasfüllung so, dass der gewünschte Dampfdruck und die gewünschte Betriebstemperatur erreicht wird, bei der die Lichtausbeute optimal ist.

[0046] Die im Betrieb erzeugte Strahlung der chalkogenidhaltigen Gasfüllung weist neben dem Linienspektrum der Elemente der 4. Hauptgruppe des Periodensystems ein intensives, breites, kontinuierliches Molekülspektrum auf, das durch molekulare Entladung des Chalkogenids verursacht ist. Der Bereich der maximalen Emission des kontinuierlichen Molekülspektrums verschiebt sich in der Regel zu längeren Wellenlängen mit steigendem Molekulargewicht des Chalkogenids.

Tab. 1

Eigenschaften von Chalkogeniden

15		T*[K]	Trans.	D[eV]	λ*[nm]
	SiS	870	E→X	6.4	238
			D→X		285
20	GeS	640	E→X	5.67	257
			A→X		304
25	GeSe	670	E→X	4.9	282
			A→X		324
30	GeTe	760	E→X	4.2	318
30			A→X		360
	SnS	850	$B \rightarrow X$	4.77	423
35			A→X		436
	SnSe	850	E→X	4.2	325
40			D→X		363
	SnTe		B→X	3.69	490
45			A→X		594

## Ausführungsbeispiel 1

[0047] Ein zylindrisches Entladungsgefäß aus einem Glas, das für UVA-Strahlung durchlässig ist, mit einer Länge von 14 cm und einem Durchmesser von 2,5 cm wird mit äußeren Elektroden aus Kupfer ausgerüstet. Das Entladungsgefäß wird evakuiert und gleichzeitig werden 0,3 mg GeSe eindosiert. Ebenso wird Argon mit einem Kaltdruck von 5 mbar eingefüllt. Es wird ein Wechselstrom mit einer Frequenz von 13,65 MHz von einer externen Wechselstromquelle zugeführt und bei einer Betriebstemperatur von 433°C die Lumeneffizienz gemessen. Die Lumeneffizienz beträgt 100 Lm/W.

## Patentansprüche

- 1. Niederdruckgasentladungslampe, ausgerüstet mit einem Gasentladungsgefäß, das eine Gasfüllung mit einem Chalkogenid der Elemente der 4. Hauptgruppe des Periodischen Systems der Elemente und einem Puffergas enthält, mit inneren oder äußeren Elektroden und mit Mitteln zur Erzeugung und Aufrechterhaltung einer Niederdruckgasentladung.
- 2. Niederdruckgasentladungslampe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Chalkogenid ausgewählt ist aus der Gruppe der Sulfide, Selenide und Telluride.
- 3. Niederdruckgasentladungslampe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Element der 4. Hauptgruppe des Periodischen Systems der Elemente ausgewählt ist aus Silicium, Germanium, Zinn und Blei.
- 4. Niederdruckgasentladungslampe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Chalkogenid ausgewählt ist aus der Gruppe SiS, GeSe, GeSe, GeTe, SnS, SnSe und SnTe.
- 5. Niederdruckgasentladungslampe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gasfüllung Germanium-

4

# DE 101 28 915 A 1

selenid GeSe enthält.

- 6. Niederdruckgasentladungslampe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gasfüllung Germaniumsulfid GeS enthält.
- 7. Niederdruckgasentladungslampe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gasfüllung ein Gemisch aus zwei oder mehreren Chalkogeniden des Siliciums, Germaniums, Zinns und Bleis enthält.

5

20

- 8. Niederdruckgasentladungslampe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Chalkogenid das molare Verhältnis n zwischen dem Chalkogen und Element der 4. Hauptgruppe des PSE  $0.8 \le n \le 1.2$  ist.
- 9. Niederdruckgasentladungslampe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gasfüllung als Puffergas ein Edelgas, ausgewählt aus der Gruppe Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon, umfasst.
- 10. Niederdruckgasentladungslampe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gasentladungsgefäß einen Leuchtstoffüberzug auf der äußeren Oberfläche aufweist.
- 11. Niederdruckgasentladungslampe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gasentladungsgefäß einen Leuchtstoffüberzug auf der inneren Oberfläche aufweist.

Nummer: Int. Cl.<sup>7</sup>: Offenlegungstag: **DE 101 28 915 A1 H 01 J 61/12**19. Dezember 2002

